

ONE-PACKAGE CURABLE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2000345054

Publication date: 2000-12-12

Inventor: FUKUNAGA ATSUSHI; MASAOKA YOSHITERU; ANDO HIROSHI; KAWAKUBO FUMIO

Applicant: KANEKA FUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- **international:** C09K3/10; C08K5/01; C08K5/02; C08K5/098; C08K5/103; C08K5/1515; C08K5/521; C08K5/5445; C08L25/02; C08L71/02; C08L101/10; C09K3/10; C08K5/00; C08L25/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08K5/01; C08K5/02; C08K5/098; C08K5/103; C08K5/1515; C08K5/521; C08K5/5445; C08L25/02; C08L71/02; C09K3/10

- **European:**

Application number: JP20000061975 20000307

Priority number(s): JP20000061975 20000307; JP19990086689 19990329

Report a data error here

Abstract of JP2000345054

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition excellent in mechanical properties, adhesion to substrates, and restorability and proof against a decrease in catalytic activity during storage by including a reactive-silicon-group-containing polymer with a reactive-silicon-group-containing compound, a non-phthalic ester plasticizer, and a divalent tin curing catalyst. **SOLUTION:** This composition is obtained by mixing 100 pts.wt. polymer having at least one reactive silicon group in the molecule with 0.01-100 pts.wt. compound having a reactive silicon group in the molecule, 1-1,000 pts.wt. non-phthalic ester plasticizer having no phthalic acid structure in the molecule, 0.01-10 pts.wt. divalent tin curing catalyst. The composition is stored in a moisture-tight closed container. The non-phthalic acid ester plasticizer is at least one compound selected from among an aliphatic dibasic acid ester, a glycol ester, an aliphatic ester, a phosphoric ester, an epoxy plasticizer, a polyether plasticizer, an ester plasticizer, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345054

(P2000-345054A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 L 101/10
C 08 K 5/01
5/02
5/098
5/103

識別記号

F I
C 08 L 101/10
C 08 K 5/01
5/02
5/098
5/103

マークト[®](参考)
4 H 0 1 7
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-61975(P2000-61975)
(22) 出願日 平成12年3月7日 (2000.3.7)
(31) 優先権主張番号 特願平11-86689
(32) 優先日 平成11年3月29日 (1999.3.29)
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 福永 淳
大阪府大阪市東淀川区柴島2-6-23-306
(72) 発明者 正岡 佳輝
兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-38
(72) 発明者 安藤 寛
兵庫県明石市茶園場町3-2-718
(72) 発明者 川久保 文夫
兵庫県神戸市須磨区北落合5丁目21-17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1液型硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 種々の被着体への強固な接着力を有し貯蔵安定性が良好かつ復元性に優れた1液型硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)と分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)と分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤(c)と2価スズ系硬化触媒(d)を含有する1液型硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)と、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)と、分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤(c)と、2価スズ系硬化触媒(d)とを含有する1液型硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)の反応性ケイ素基がアルコキシリル基である請求項1記載の1液型硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)がアミノ基含有シラン化合物(e)である請求項1又は2記載の1液型硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 非フタル酸エステル系可塑剤(c)が脂肪族2塩基酸エステル類、グリコールエステル類、脂肪族エステル類、リン酸エ斯特ル類、エポキシ可塑剤類、ポリエーテル系可塑剤、エスチル系可塑剤、ボリスチレン類、炭化水素系可塑剤、塩素化パラフィン類のいずれかの群から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1～3記載の1液型硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 非フタル酸エステル系可塑剤(c)がポリエーテル系可塑剤および/または炭化水素系可塑剤である請求項4記載の1液型硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 2価スズ系硬化触媒(d)がオクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、ナフテン酸スズ、バーサチック酸スズのいずれかの群から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1～5記載の1液型硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する1液型硬化性樹脂組成物に関し、特に密封下では長期間安定であり湿気にさらすことにより硬化してゴム状物質に変換する1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、硬化性樹脂組成物としては、密封下では安定で湿気にさらすこと等により硬化する1液型と、使用時に主剤と硬化剤とを所定の割合で混合することにより硬化する2液型が一般的に知られており、1液型は2液型のような煩雑な混合作業を必要としないため作業性の上で大きな利点を有している。

【0003】このような1液型硬化性樹脂組成物としては、ケイ素原子に結合した水酸基および/または加水分解性基を有し、水分の存在下シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基(以下、反応性ケイ素基ともいいう)を有する有機重合体を含有する硬化性樹脂組成物が既に知られている。

【0004】このような1液型硬化性樹脂組成物用いられる反応性ケイ素基を有する有機重合体としては、例

えば反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体が、特開昭52-73998号公報、特開平5-125272号公報などに開示されており、既に工業的に生産され各種の硬化性樹脂組成物に用いられている。

【0005】反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性樹脂組成物は、大気中水分に曝露するとゴム状物質へと硬化するため、例えば建築物のシーラント、接着剤、コーティング材などに利用できる。

【0006】シーラント、接着剤、コーティング材などに用いられる硬化性樹脂組成物および硬化によって得られるゴム状硬化物には種々の特性が要求されるが、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械特性に加え、被着体に対する接着性、および復元性は特に重要な特性であり、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性樹脂組成物に関しても、これまでにも多くの検討が行われてきている。

【0007】その結果、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械特性は硬化物組成物中にフタル酸エステル等の可塑剤を添加することにより各々の用途に好適な物性を得ることができることが既に知られている。

【0008】また、特公昭62-35421号で提案されているように、アミノシラン等のシランカップリング剤を配合することで、種々の被着体への強固な接着力を付与できることも既に知られている。

【0009】さらに、特公昭61-60867号では、硬化触媒として2価のスズ有機カルボン酸塩を使用することにより、復元性が画期的に改良された硬化性樹脂組成物が提供されることも既に示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らがこれらの公知技術に基づき、機械特性、被着体に対する接着性、および復元性の全てを満足するような1液型硬化性樹脂組成物を得るために、接着付与剤としてアミノシランの如き分子内に反応性ケイ素基を有する化合物、硬化触媒として2価スズ系触媒、及びフタル酸エステル等の可塑剤を含有する1液型硬化性樹脂組成物を検討したところ、該組成物で貯蔵後に触媒活性が著しく低下し硬化速度が大幅に低下するという重大な問題が有ることが判明した。

【0011】すなわち、本発明の目的は、機械特性、被着体に対する接着性、および復元性の全てを満足し、かつ貯蔵における触媒活性の低下の起らぬ1液型硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、従来一般的に硬化触媒の活性低下および/または失活は、添加されている無機充填剤による触媒種の吸着や変質が原因と考えられていたのに対し、全く異なる現象が原因であることを見出し、上記課題の解決に到った。すなわち、無機充填剤の

有無に関わらずフタル酸エステル系可塑剤と2価スズ系硬化触媒との共存、または加水分解性シリル基含有化合物と2価スズ系硬化触媒との共存においては触媒活性の低下は観察されないのでに対し、フタル酸エステル系可塑剤と加水分解性シリル基含有化合物と2価スズ系硬化触媒との3種共存下においては、これら3種が関与する反応により2価スズ系硬化触媒の活性が失われる新たな驚くべき事実を発見した。これに基づき、硬化触媒である2価スズ系硬化触媒と接着性付与等に必要な加水分解性シリル基含有化合物との存在下では、1液型硬化性樹脂組成物の粘度及び機械特性を調整するために使用する可塑剤として、分子内にフタル酸エステル構造を有していないことを特徴とする非フタル酸エステル系可塑剤を用いることにより、貯蔵における触媒活性の低下の起こらない貯蔵安定性の良好な1液型硬化性樹脂組成物を得ることが出来ることを見出し、本発明に到達した。

【0013】即ち、本発明は1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)と、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)と、分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤(c)と、2価スズ系硬化触媒(d)とを含有する1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0014】好ましい実施態様としては、1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体

(a)の反応性ケイ素基がアルコキシリル基である前記記載の1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0015】さらに好ましい実施態様としては、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)がアミノ基含有シラン化合物(e)である前記いずれか記載の1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0016】さらに好ましい実施態様としては、非フタル酸エステル系可塑剤(c)が脂肪族2塩基酸エステル類、グリコールエステル類、脂肪族エステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤類、ポリエーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、ポリスチレン類、炭化水素系可塑剤、塩素化パラフィン類のいずれかの群から選ばれる少なくとも1種以上である前記記載の1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0017】さらに好ましい実施態様としては、非フタル酸エステル系可塑剤(c)がポリエーテル系可塑剤および/または炭化水素系可塑剤である前記記載の1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0018】さらに好ましい実施態様としては、2価スズ系硬化触媒(d)がオクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、ナフテン酸スズ、バーサチック酸スズのいずれかの群から選ばれる少なくとも1種以上である前記いずれか記載の1液型硬化性樹脂組成物に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に使用される1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体

(a)の主鎖骨格は特に制限ではなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

【0020】具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレン-ブロビレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび/またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、および/またはスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル共重合体等のアクリル酸エステル系重合体；前記有機重合体中のビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ε -カブロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 ε -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ε -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、アクリル酸エステル系共重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体等が好ましく、さらに本質的に一般式(1)：

【0021】

【化1】



(1)

(式中、 R^1 は2価の有機基であり、炭素数1~14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。)で示される繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

【0022】一般式(1)における R^1 は、炭素数1~

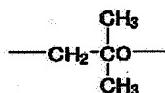
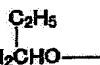
5

14の、さらには2~4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式(1)で示される繰り返し単位の具体例としては、



* [0023]
【化2】

*

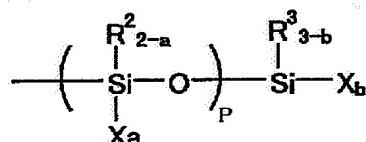


6

等があげられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等に使用される場合には、オキシプロピレンを主成分とする重合体から成るのが好ましい。

【0024】ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる有機アルミニウム-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに示される複金属シアン化物錯体触媒による重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。

【0025】上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中にはオキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわ



(2)

(式中、 R^2 および R^3 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または R^4SiO (R^4 は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R^4 は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^2 または R^3 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なるっていてもよい。 a は0、1または2を、 b は0、1、2または3を、それぞれ示す。また p 個の一般式(3)：

【0029】

【化4】

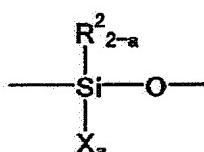
*ない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

【0026】上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、たとえばトルエン(トリエン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートと上記一般式(1)の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等をあげることができる。

【0027】(a)成分中に含有される反応性ケイ素基はケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。代表例としては、一般式(2)：

【0028】

【化3】



(3)

における a は同一である必要はない。 p は0~19の整数を示す。但し、(a の和)+ $b \geq 1$ を満足するものとする。)で表わされる基があげられる。上記 X で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、たとえば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基およびアルケニルオキシ基が好ましい。

50 【0030】さらに、反応性ケイ素基としては、加水分

7
解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシリル基が特に好ましい。

【0031】該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、(aの和)+bは1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

【0032】前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20

個程度あってもよい。なお、一般式(4)：

【0033】

【化5】



(式中、R³、X_bは前記と同じ)で表わされる反応性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましい。

【0034】また上記一般式(3)、(4)におけるR²およびR³の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、R¹がメチル基、フェニル基等であるR¹, SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が好ましい。さらに反応性ケイ素基の具体的な構造としては、トリメトキシリル基、メチルジメトキシリル基、トリエトキシリル基、メチルジエトキシリル基が特に好ましい。また、反応性ケイ素基としては1種で使用しても良く、2種以上併用してもかまわない。

【0035】反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えよ。すなわち、たとえば以下の方法があげられる。

【0036】(イ)分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0037】(ロ)(イ)法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカブト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0038】(ハ)分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上の場合のなかで、

(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有

10

する化合物を反応させる方法が好ましい。

【0039】(a)成分の重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量は500~50,000程度、より好ましくは1,000~30,000である。含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1~5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

20

【0040】(a)成分の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3,632,557、米国特許4,345,053、米国特許4,366,307、米国特許4,960,844等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、Mw/Mnが1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

20

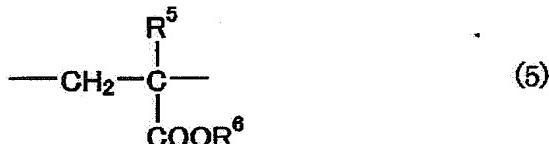
【0041】上記の反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。また、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

30

【0042】反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、同63-112642号、同特開平6-172631号等に提案されている。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(5)：

【0043】

【化6】



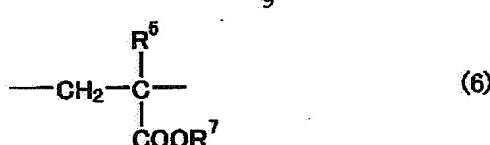
40

(式中、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁶は炭素数1~8のアルキル基を示す)で表される炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および(または)メタアクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(6)：

【0044】

【化7】

50

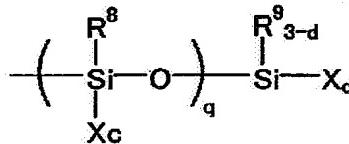


(式中、R⁵は前記に同じ、R⁷は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および(または)メタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有する有機重合体をブレンドして製造する方法である。

【0045】前記一般式(5)のR⁶としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基があげられる。なお、R⁶のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

【0046】前記一般式(6)のR⁷としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、R⁷のアルキル基はR⁶の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

【0047】該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に(5)及び式(6)の単量体単位からなるが、ここでいう実質的には該共重合体中に存在する式(5)及び式*



(式中、R⁸およびR⁹は、いずれも炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシリキシ基、Xは水酸基または異種もしくは同種の加水分解性基、cは0、1または2の整数、dは0、1、2または3の整数で(cの和)+d≥1を満足するものとする。qは0~19の整数)で表される。経済性等の点から好ましい反応性ケイ素基は、一般式(8)：

【0052】

【化9】



(式中、R⁹、X、dは前記に同じ)で表される基である。

【0053】該共重合中の反応性ケイ素基の個数は充分な硬化性を得る点から1分子平均1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましい。

【0054】式(7)における加水分解性基の具体例と

* (6)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(5)及び式(6)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

【0048】また式(5)の単量体単位と式(6)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式(5)及び式(6)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

【0049】該共重合体は、数平均分子量で500~100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。

【0050】該共重合体が有する反応性ケイ素基は、一般式(7)：

【0051】
【化8】

しては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらのうちでも加水分解性の緩やかさの点からメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

【0055】また式(7)におけるR⁸およびR⁹の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等があげられる。さらにR⁸およびR⁹はR⁴, S i O - (R⁴は前記に同じ)で示されるトリオルガノシリキシ基であってよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

【0056】さらに、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78

223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0057】本発明における、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)としては、分子内に1つ以上の反応性ケイ素基を有する化合物であり、且つ(a)成分と異なるものであればよい。分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)として(a)成分と同じものを用いた場合、当然のことながら添加による特別の効果は得られない。

【0058】さらに、本発明における分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)としては、1液型硬化性樹脂組成物中の他の成分および被着体表面との何らかの作用が期待できることから分子内に他の反応性基を合わせ持つ化合物が望ましく、また接着界面への凝集等の接着に好ましい作用が期待されることから、分子量1000以下の比較的低分子量の化合物が好ましい。そのような化合物としては一般にシランカップリング剤として用いられているものを用いることが出来る。

【0059】そのようなシランカップリング剤としては、アミノ基含有シラン化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等の如きエポキシ基含有シラン化合物； γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルジメトキシシラン等の如きメルカブト基含有シラン類；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の如きビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等の如き塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等の如きイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等の如きハイドロシラン類等が具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

【0060】さらに、これらの中でも接着性付与の点からは、アミノ基含有シラン化合物(e)が好ましい。

【0061】アミノ基含有シラン化合物(e)としては、分子内にアミノ基と反応性ケイ素基を有する化合物であればよく、具体的には γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ

-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているアミノ基含有シラン化合物が使用できる。これらのアミノ基含有シラン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0062】上記アミノ基含有シラン化合物のうち特に好ましいものとしては、入手の容易性から γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。さらにアミノ基を2個以上含有するものが高接着性を発現できることから好ましい。

【0063】さらに、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)として2種類以上のシランカップリング剤の反応生成物を使用することも好ましい。特に特開昭57-182350号で示されているような、アミノ基含有シラン化合物とエポキシ基含有シラン化合物の反応生成物や、アミノ基含有シラン化合物やメタクリルオキシ基含有シラン化合物の反応生成物は高接着性を発現できることから特に好ましい。

【0064】さらに、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)として2種類以上のシランカップリング剤を事前の反応を行うこと無く併用することも出来る。具体的には、アミノ基含有シラン化合物とエポキシ基含有シラン化合物の組み合わせ、アミノ基含有シラン化合物とイソシアネート含有シラン類の組み合わせ、エポキシ基含有シラン化合物とイソシアネート含有シラン類の組み合わせ、等が高接着性を発現できることから好ましい。また、アミノ基含有シラン化合物(e)等の接着性向上が期待できるシランカップリング剤と、貯蔵安定性向上のために脱水剤としてビニルトリメトキシシランを併用することも好ましい。

【0065】本発明における非フタル酸エステル系可塑剤(c)としては、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)との共存下において2価スズ系硬化触媒(d)を失活させるフタル酸エステル構造を分子内に全く有しない化合物で、1液型硬化性樹脂組成物の粘度及び機械特性を調整することが出来る化合物で有れば良い。そのような化合物としては、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ベンタエリスリトールエステル等の如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等の如きリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等の如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのボ

13

リエステル類等のエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン、バラフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素、バラフィン-ナフテン系混合炭化水素等の炭化水素系可塑剤；ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、塩素化バラフィン類等の可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。これらの中でも耐加水分解性の点から、ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン、バラフィン等の炭化水素系可塑剤、塩素化バラフィン類等の分子内にエステル結合を含有しない非エステル系可塑剤が好ましい。とくに、耐候性の点から重合体主鎖内に不飽和結合を含有しないポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤、ポリイソブテン、バラフィン等が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオールの分子鎖末端の5割以上に有機基を導入したポリオキシアルキレンをポリエーテル系可塑剤として用いることは、塗料汚染性の点から好ましい。さらに、分子鎖末端の8割以上に有機基としてアリル基を導入したアリル基末端ポリオキシプロピレンはモルタル耐水接着性の点から特に好ましい。

【0066】また、本発明の目的を損なわない範囲において、非フタル酸エステル系可塑剤(c)として比較的低分子量の化合物も使用することができ、そのような化合物としては、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等があげられる。

【0067】本発明における2価スズ系硬化触媒(d)としては、1液型硬化性樹脂組成物中の反応により架橋可能な反応性ケイ素基を分子内に有している硬化性有機重合体(a)の反応性基の反応を促進可能な2価のスズ系硬化触媒であれば良く、この様な硬化触媒としては、具体的にはオクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、バーサチック酸錫などが例示されるが、これらに限定されるものではない。また、これらの硬化触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。さらに、アミン系化合物の併用も硬化性の点から好ましい。そのようなアミン系化合物としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジ

14

アミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。さらに、硬化速度の調整が容易であることから、ジオクチル酸錫とラウリルアミンの併用系が好ましく、とくに十分な硬化速度を得るために主剤中の硬化性有機重合体100重量部に対してジオクチル酸錫0.5から10重量部、ラウリルアミン0.1から10重量部を使用するのが好ましい。

【0068】さらに、本発明の効果を損なわない範囲において2価スズ系硬化触媒(d)以外の硬化触媒を併用することもできる。そのような触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロビルチタネート、テトライソプロビルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナート等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応生成物、ジブチルスズジアセチルアセトナート等の有機スズ化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ビスマストリス(2-エチルヘキソエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)等のビスマス塩と有機カルボン酸または有機アミンとの反応物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；ナフテン酸鉄等の有機鉄化合物；有機バナジウム化合物などが挙げられる。

【0069】本発明における1液型硬化性樹脂組成物には、1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)と分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)と分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤(c)と2価スズ系硬化触媒(d)を必須成分として含有していればよく、その混合比は前記有機重合体(a)100重量部に対し2価スズ系硬化触媒(d)が0.01~10重量部、反応性ケイ素基を有する化合物(b)は0.01~100重量部であることが好ましい。また、反応性ケイ素基を有する化合物(b)による接着性付与効果の点から添加量は0.1重量部以上で有ることが好ましい。さらに、モルタル等の難接着性の被着体への接着のためには添加量は1重量部以上で有することが好ましい。非フタル酸エステル系可塑剤(c)は1~1000重量部の範囲が好まし

く、良好なゴム弾性を有する硬化物を得るためには、10～500重量部の範囲が特に好ましい。

【0070】特に好ましい組み合わせとしては、1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)が反応性ケイ素基がアルコキシシリル基で主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)がアミノ基含有シラン化合物、非フタル酸エステル系可塑剤(c)がポリエーテル系可塑剤および/または炭化水素系可塑剤、2価スズ系硬化触媒(d)がオクチル酸スズの場合である。

【0071】本発明の1液型硬化性樹脂組成物には上記以外にも必要に応じて充填剤、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、垂れ防止剤、着色剤、補強性樹脂、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0072】上記充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスパルーン、シラスパルーン、有機パルーン、有機纖維および無機纖維等の如き充填剤等が使用できる。

【0073】これら充填剤の使用により粘度の高い組成物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華等から選ばれる充填剤を非フタル酸エステル系可塑剤(c)100重量部に対し、1～300重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低粘度の組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスパルーン等から選ばれる充填剤を同可塑剤100重量部に対し5～500重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0074】上記エポキシ樹脂としては、具体的には、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂ビスフェノールA、プロビレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル形エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹

脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシル-0-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレンジコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらのエポキシ樹脂は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0075】上記エポキシ樹脂のうちでは特にエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

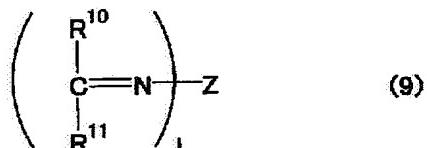
【0076】また、上記エポキシ硬化剤としては、アミノ化合物とケチミン化合物があり、アミノ化合物の具体例としてはブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)などが示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているアミノ化合物が使用されうる。また、これらのアミノ化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0077】ケチミン化合物としては、下記一般式

(9) :

【0078】

【化10】



(R¹⁰およびR¹¹は前記に同じ。式中、Zは有機基を示し、1は1、2または3を示す。)で示される化合物が例示でき、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

【0079】ケチミン化合物の合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロビレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミ

ン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ベンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペントン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミン、などのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタン、などの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンベニタミン、などのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基含有シラン化合物などが使用されうる。また、カルボニル化合物としては、アセトアルデヒド、ブロビオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；シクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジブロピルケトン、ジイソブロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類；アセチルアセトンアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなどの β -ジカルボニル化合物などが使用できる。

【0080】ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；グリシジルエステル類などと反応させてもよい。これらのケチミン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0081】上記垂れ防止剤としては、水添ヒマシ油誘導体；ポリアミドワックス；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石ケン類等が挙げられるが、使用目的または充填剤、補強材等の配合により必用な場合、適宜使用すればよい。

【0082】上記着色剤としては、必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等を使用しうる。

【0083】本発明の1液型硬化性樹脂組成物の調製の具体的な例としては、1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(a)と分子内に反応性ケイ素基を有する化合物(b)と非フタル酸エステル系可塑剤(c)と2価スズ系硬化触媒(d)およびその他の添加物をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混合した後、加熱減圧脱水等の脱水工程を行い、完全に脱水して、実質的に問題とならないレベルまで水分量

を低減した1液型硬化性樹脂組成物を、防湿性の密閉容器で保存する。

【0084】このようにして得られた本発明の1液型硬化性樹脂組成物は、貯蔵期間中は硬化は進行せず、これを容器から取り出し大気中水分に曝すことにより、速やかに表面より硬化し、弾性シーリング材として建造物、土木工事、また工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材としても使用できる。

【0085】

【実施例】(実施例1)国際公開第91/13928号の合成例1に記載された方法により合成された分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン(数平均分子量18000、Mw/Mn=1.5)100重量部、表面処理膜質炭酸カルシウム(平均粒径:0.07μm、商品名:Ultra Flex(Pfizer社製))120重量部、数平均分子量3000のポリブロピレングリコール50重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油3重量部、老化防止剤スチレン化フェノール1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン(商品名:A-171(日本ユニカ株式会社製))2重量部、接着付与剤N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:A-1120(日本ユニカ株式会社製))3重量部、硬化触媒オクチル酸スズ3重量部、ラウリルアミノ0.5重量部を実質的に水分の存在しない状態で混練、防湿性の容器に密閉し1液型硬化性樹脂組成物を得た。

(実施例2)分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレンとして特開平2-145674号の製造例30記載の方法により合成した分子内に反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン100重量部を使用し、数平均分子量3000のポリブロピレングリコールの代りに、炭化水素系化合物(Exxon D-130、エクソン化学株式会社製)を50重量部使用した以外は実施例1と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得た。

(実施例3)接着付与剤 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン((商品名:A-187(日本ユニカ株式会社製))を2重量部さらに添加した以外は実施例1と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得た。

(実施例4)数平均分子量3000のポリブロピレングリコールの代りに、末端の97%にアリルエーテル基を導入した数平均分子量10000のアリルエーテル基末端ポリオキシプロピレン50重量部を使用した以外は実施例3と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得た。

(比較例1)数平均分子量3000のポリブロピレングリコールの代りに、フタル酸エステル系のDIDP(ジイソデシルフタレート)を50重量部使用した以外は実施例1と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得

た。

(比較例2) 接着付与剤のN-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン(A-1120)を添加しない以外は実施例1と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得た。

(比較例3) 硬化触媒オクチル酸スズの代りに、ジブチルスズラウレートを1重量部使用した以外は実施例1と同様の方法で、1液型硬化性樹脂組成物を得た。

【0086】以上のようにして得られた実施例1~4、比較例1および2の組成物をASTM C794に示されている方法に準じて試料を作製、接着性を評価した。なお接着性サンプルは、より評価条件を厳しくするため、接着界面へプライマーを塗布せずに作成した。ま*

表 1

貯蔵安定性(硬化性)と接着性

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
50°C × 4週間 貯蔵の硬化性	前	6hrs	5hrs	6hrs	6hrs	5hrs	6hrs
	後	6hrs	5hrs	6hrs	6hrs	30hrs	6hrs
被着体 A	接着強度(N/25.4mm)	54	62	76	76	65	15
	接着状態	◎	◎	◎	◎	◎	×
被着体 B	接着強度(N/25.4mm)	56	59	73	73	63	15
	接着状態	○	○	○	○	○	×
被着体 C	接着強度(N/25.4mm)	33	35	65	65	35	12
	接着状態	○	○	○	○	○	×

被着体 A:ガラス

被着体 B:陽極酸化アルミ

被着体 C:モルタル

接着強度(N/25.4mm): ASTM C794に準じて評価した。

接着状態: ◎ 凝集破壊90~100%

○ 凝集破壊20~90%

× 凝集破壊0~20%

また得られた実施例1~4、比較例3の組成物を型枠内に流し込み、23°C、55%湿度で14日、さらに30°C、55%湿度で14日間養生硬化させる。その後、JIS K6301 3号型のダンベルを作製し、2cmの間隔で標線を引いた。23°C、100%伸長、24時間の条件でセットさせ、続いてセットを解除して1時間※

※後の復元率(セット後の標線間隔/セット前の標線間隔 × 100%)を測定したところ、表2のように実施例1~4の硬化物の復元性は極めて良好であった。

【0088】

【表2】

表 2

復元性(セット性)

セット条件	実施例				比較例
	1	2	3	4	
23°C、100%伸長24hrs.	94%	95%	94%	95%	55%
セット解除後1hrs.					

【0089】

【発明の効果】1分子中に少なくとも1つの反応性ケイ素基を有する有機重合体と、分子内に反応性ケイ素基を有する化合物と、分子内にフタル酸エステル構造を有しない非フタル酸エステル系可塑剤と、2価スズ系硬化触

媒を必須成分として配合することにより、種々の被着体への強固な接着力を有し、貯蔵安定性が良好でかつ復元性に優れた1液型硬化性樹脂組成物を得ることが出来る。

*た、実施例1~4、比較例1および2の組成物を、50°C、55%湿度で4週間貯蔵した。貯蔵前、貯蔵後の組成物をそれぞれ軟膏缶蓋に流し込み、23°C、55%湿度で硬化速度を評価した。組成物表面に軽く触れ、薄皮が張った時点を硬化時間として評価したところ、表1のように比較例1の硬化物が顕著な硬化遅延を生じたのに對し、実施例1~4の硬化物では硬化遅延せず、極めて良好な貯蔵安定性を示した。また、比較例2の硬化物が各種基材に対する接着性が低いのに対し、実施例1~4の硬化物では各種基材に対する良好な接着性を示した。

【0087】

【表1】

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K	5/1515	C 0 8 K	5/1515
	5/521		5/521
	5/5445		5/5445
C 0 8 L	25/02	C 0 8 L	25/02
	71/02		71/02
C 0 9 K	3/10	C 0 9 K	3/10
			G

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB15 AC01 AC05
 4J002 AC032 AC062 AC072 AC092
 AC111 AE042 AE052 BB182
 BB201 BC032 BC092 BF051
 BG021 BN001 CD162 CF032
 CF271 CG001 CH022 CH051
 CL001 CN021 EG048 EH037
 EH047 EW047 EX016 EX026
 EX036 EX066 EX076 EX086
 FD022 FD027 FD148 GH00
 GH01 GJ01 GJ02